# 电化学方法在食品化学污染物快速检测中的 研究进展

韩 恩, 李 霞, 周立娜, 蔡健荣<sup>\*</sup> (江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

摘 要:近年来,食品化学污染物的有效控制与快速、灵敏检测受到了政府和民众的高度重视。传统的分析检测方法存在检测时间长、样品前处理复杂等缺点,难以满足实际检测的需求。电化学方法由于其仪器简单、分析速度快、检测灵敏度高等优点在食品化学性污染物检测方面越来越受到关注。本文介绍了电化学检测方法的主要类型及其基本原理,重点阐述了电化学分析方法在食品中重金属、农药、抗生素等化学残留物检测中的应用研究。最后,文章还对电化学方法在食品安全快速检测领域中的发展趋势进行了展望。

# Recent advances on rapid detection of food chemical contaminants based on electrochemical methods

HAN En, LI Xia, ZHOU Li-Na, CAI Jian-Rong\*

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**ABSTRACT:** In recent years, the effective control and rapid, sensitive detection of in foods have been paid great attention by the government and the people. Traditional methods for chemical contaminants detection have some deficiencies including long detection time, and tedious sample preparation. It is difficult to meet the needs of actual testing. Electrochemical methods, due to its features of simple instrumentation, quick analysis speed, and high sensitivity, have been widely applied in detection of chemical contaminants in foods. This article described the basic principles and main types of electrochemical methods, and further summarized the application of electrochemical methods in detection of heavy metals, pesticides, antibiotics and other chemical contaminant residues in foods. Finally, the future development of electrochemical methods for rapid detection of food safety was also prospected.

KEY WORDS: electrochemical method; food chemical contaminants; rapid detection

1 引 言

#### 食品安全是事关民众健康和社会稳定的重大问题。近

年来由于环境污染、农兽药残留超标、违法添加以及食品 掺假等因素带来的食品安全问题受到人们的广泛关注。食 品中的有毒有害污染物质按其性质可分为生物性污染物、

基金项目:国家自然科学基金项目(21205050)、中国博士后基金项目(2012M511224)、江苏大学高级人才引进启动基金项目(12JDG038) Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (21205050), China Postdoctoral Science Fund Project (2012M511224), and School Foundation Financing Project of Jiangsu University (12JDG038)

<sup>\*</sup>通讯作者:蔡健荣,教授,主要研究方向为农产品无损检测及收获机器。E-mail: jrcai@ujs.edu.cn

<sup>\*</sup>Corresponding author: CAI Jian-Rong, Professor, School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China. E-mail: jrcai@ujs.edu.cn

第5卷

物理性污染物和化学性污染物。目前,在我们国家食品安 全重大事件中以化学性污染物(包括重金属、农药、兽药和 违禁添加物等)尤为突出。从奶粉中的三聚氰胺到猪肉、羊 肉中的瘦肉精,从辣椒酱中的苏丹红到饮料中的塑化剂, 这些食品中非法添加的化学污染物严重损害着消费者的身 体健康。因此,一方面要从国家立法的角度加大管制和惩 罚力度,另一方面作为食品分析检测的科技工作者要寻求 新的快速、灵敏的分析检测手段,从而为消费者的饮食健 康保驾护航。

目前,食品化学性污染物的检测手段主要以气相色 谱、高效液相色谱、质谱等大型仪器为主<sup>[1,2]</sup>,但是大型仪 器检测通常需要的成本较高、耗时也较长。随着食品工业 的快速发展和人们生活节奏的加快,便捷、灵敏的食品质 量与安全分析检测方法已成为市场的迫切需要。电化学方 法是利用待测目标分子直接或间接在电极表面发生电化学 反应产生电化学信号,从而实现对目标物进行定量或定性 分析测量的一项技术。电化学方法具有灵敏度高、成本低、 设备仪器简单、操作方便和易实现自动化等优点。因此,电 化学分析方法已广泛应用于食品中重金属、农药、抗生素 等化学污染物残留的快速检测<sup>[3-6]</sup>。本文通过对电化学方法 介绍及其在食品化学污染物检测中的应用研究的讨论,旨 在促进该方法在食品安全快速检测领域中得到更为广泛的 应用和推广。

#### 2 电化学方法的类型及其原理

电化学分析方法是通过测量发生在电极表面电化学 反应过程中产生的电流、电位、电导等一系列参数以及它 们与其他化学参数之间的相互作用关系得以实现的。电化 学分析法因具有设备简单、分析速度快、灵敏度高等优点 在食品、环境、卫生等诸多领域中显示出很大的潜力和优 越性<sup>[7]</sup>。目前,在食品化学污染物快速检测的研究中应用 的电化学分析方法主要包括:电化学伏安分析法、电化学 阻抗分析方法和电化学安培分析法等。

## 2.1 电化学伏安分析法

伏安分析法根据被测物质在电解过程中所得电流-电 位或电位-时间变化曲线来进行定性或定量分析。它是在极 谱分析法的基础上发展而来的,极谱分析法以液态电极为 工作电极,如滴汞电极,而伏安分析则以固态电极为工作 电极,所使用的极化电极一般面积较小,常用的有金属材 料制成的金电极、铂电极、悬汞电极等,也有碳材料制成 的玻璃碳电极、热解石墨电极、碳糊电极等。常用的电化 学伏安分析方法有循环伏安法、线性扫描伏安法和溶出伏 安法等。目前,电化学伏安分析法已经被广泛应用于环境、 食品等中的重金属的高灵敏检测<sup>[8,9]</sup>。

#### 2.2 电化学阻抗分析方法

交流阻抗式电化学测试技术是电化学分析技术中一 类十分重要的方法,它也是研究电极过程动力学和表面现 象的重要手段。电化学阻抗分析方法的主要原理是基于一 些不具有电化学活性的待测物质通过特异性地反应识别到 电极表面阻碍溶液中电化学活性探针扩散到电极表面得失 电子,从而导致电化学信号的变化即电极表面阻抗显著增 加。目前,该方法主要用在对一些没有电化学活性的农药、 抗生素等食品化学污染物的检测<sup>[4,10]</sup>。

#### 2.3 电化学安培分析法

安培法是一种常用的电化学分析检测技术。它是将工作电极的电位控制在被测定物质能发生氧化/还原反应的 某个确定电位值上。当样品中含有该物质时,就会产生可 以检测的电流,通过电流的大小就可以对该物质的浓度进 行测定。安培法中最常用、最简单的模式是在恒定的电位 下测定待测物的氧化还原电流,这种恒电位测量模式可以 有效避免双电层充电和表面瞬变效应。因此,这种方法所 得电流信号信噪比高,可以达到很低的检测下限<sup>[11]</sup>。

3 电化学方法在食品化学污染物快速检测中的 研究

### 3.1 食品中重金属的检测

重金属通常被定义为密度大于 5 g/cm<sup>3</sup> 的金属。其中, 铅、镉、砷、铜等常见金属都属于这个定义范畴内。食品 中重金属元素污染是影响食品安全的重要方面之一,主要 来源于食品生产、加工、运输、包装、贮存等环节。镉、 铅、砷、铜等金属元素具有显著的生物毒性,这些元素一 旦在人体内蓄积将直接影响人体健康。中国每年因重金属 污染的粮食达千万吨,美国每年因重金属污染损失在百亿 美元以上<sup>[12]</sup>。重金属污染问题已对生态环境、食品安全、 百姓身体健康和农业可持续发展构成了严重威胁<sup>[13,14]</sup>。因 此,发展快速、灵敏的电化学检测方法对食品中重金属元 素的检测至关重要。

Ashrafia 等<sup>[15]</sup>利用锑纳米颗粒与碳纳米管的纳米复合 物修饰碳糊电极,并采用方波溶出伏安方法实现了全麦面 粉中痕量的金属铅和镉的高灵敏、同时检测。该方法对铅 和镉检测限分别为 0.77 μg/L 和 0.65 μg/L。Afkhamia 等<sup>[16]</sup> 通过在碳糊电极中参入席夫碱和碳纳米管,并结合电化学 溶出伏安技术实现了大豆、大米、虾等食品中重金属铅和 镉的超灵敏、同时检测。该方法对铅和镉线性检测范围别 为 0.40~1100 μg/L 和 1~1200 μg/L,检测限分别为 0.25 μg/L 和 0.74 μg/L。Somer 等<sup>[17]</sup>以悬汞电极为工作电极,采用微 分脉冲阳极溶出伏安法测定牛奶中的铅,通过在-0.5 V 电 位进行沉积后,可得样品中铅的浓度线性检测范围为 8.7 ~185 μg/L。然而在实践中,由于汞电极其潜在的毒性和对 环境的危害性,已逐步被其他固态电极所取代。2000年, Wang 等<sup>[18]</sup>研究了铋代替汞修饰电极进行重金属的溶出伏 安法测定,引起了分析工作者的广泛关注。吴小娟等<sup>[19]</sup>采 用铋膜电极替代传统的汞膜电极,并结合方波溶出伏安法 和电极同位镀铋膜法,实现对蜂蜜中痕量铅的快速检测。 在优化的实验条件下,该方法检测铅的线性范围为 5~100 μg/L,检测限低达 0.630 μg/L。

#### 3.2 食品中农药残留检测

当前、农药的滥用对食品安全和人类健康等产生很 大威胁, 传统的气相、液相色谱检测方法准确可靠, 不足之 处在于其检测设备昂贵、检测程序复杂、专业技术性强以 及检测成本高等。随着现代分析化学和微电子技术的提高, 农药残留快速检测技术得到迅速的发展,电化学分析技术 作为一种可以实时在线监测农残量的手段具有较大的研究 价值。目前基于电化学分析技术的食品、农产品的农药残 留检测主要包括三个方面: 一是在一定的电位窗口下, 利 用农药分子自身的氧化还原特性,使其在电极上发生氧化 或者还原反应产生电化学信号,从而实现农药残留的直 接、快速检测; 二是利用农药对生物酶活性的抑制作用来 降低酶对底物的催化能力、从而降低电极上酶催化生成产 物的电化学信号,最终实现对农药的定量检测;三是通过 人工合成的农药抗体来特异性地结合农药分子、再结合酶 催化以及电化学信号放大技术或电化学阻抗技术来实现农 药分子浓度高灵敏检测。

3.2.1 基于农药分子自身特性的直接电化学检测

Liu 等<sup>[20]</sup>利用原位合成的纳米氧化锆修饰金电极,由 于金属锆与有机磷能形成很强的络合作用,因此该修饰电 极能对有机磷农药形成特异性富集和直接溶出伏安检测。 该方法对甲基对硫磷的线性检测范围为 5~100 µg/L,检测 限为 3 µg/L。Yang 等<sup>[21]</sup>通过合成 Au-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合纳米 球修饰电极,并结合固相微萃取和电化学溶出伏安技术, 实现甲基对氧磷的直接、快速和高灵敏检测。该方法对甲 基对氧磷的线性检测范围为 1~500 µg/L,检测限低至 0.5 µg/L。Anandhakumar 等<sup>[22]</sup>在金电极表面利用电化学原位沉 积金原子簇,并通过金原子簇对有机磷农药实现富集和电 化学催化还原,从而实现对甲基对硫磷的超灵敏检测。该 方法对甲基对硫磷的线性检测范围为 1~10 nmol/L 和 10~80 µmol/L,检测限为 0.65 nmol/L。

## 3.2.2 基于酶活性抑制作用的农药残留电化学检测

Leea 等<sup>[23]</sup>利用介孔碳作为基质固定有机磷水解酶来 构建电化学安培检测方法,实现水中对氧磷的快速检测, 该方法对对氧磷检测限为 0.12 μmol/L。Oliveira 等<sup>[24]</sup>从番 荔枝中提取天然过氧化物酶,并通过无机粘土包埋在碳糊 电极中,该方法结合方波伏安技术实现对农药草甘膦的线 性检测范围为 0.1~4.55 g/L,检测限为 30 mg/L。Zhou 等<sup>[25]</sup> 将乙酰胆碱酯酶固定在 SnO<sub>2</sub>/石墨烯复合材料中,并结合 电化学安培检测技术实现苹果、卷心菜等果蔬中农药甲基 对硫磷和呋喃丹的快速、灵敏检测。该方法对甲基对硫磷 和呋喃丹的线性检测范围分别为 10<sup>-13</sup>~10<sup>-8</sup> mol/L 和 10<sup>-12</sup>~10<sup>-8</sup> mol/L,检测限分别为 5×10<sup>-14</sup> mol/L 和 5×10<sup>-13</sup> mol/L。Raghu等<sup>[26]</sup>利用硅溶胶凝胶包埋乙酰胆碱酯酶,以 氯化乙酰胆碱为催化底物构建电化学伏安检测方法实现葡 萄、苹果以及大米、面粉等食品中的马拉硫磷和乙酰甲胺 磷的检测。该方法对马拉硫磷和乙酰甲胺磷的检测限分别 为 0.058、0.194 mg/kg。

## 3.2.3 基于电化学免疫反应的农药残留检测

将高特异性的免疫识别技术与高灵敏的电化学分析 方法结合、并将其引入到食品农药残留检测中来、可以大 大提高农药残留分析检测的特异性和灵敏度。Grennan等<sup>[27]</sup> 在丝网印刷电极上原位电聚合聚苯胺导电聚合物,并在此 电极上进一步固定单链抗体片段、同时结合竞争免疫方法 构建电化学安培免疫分析方法。该方法对农药阿特拉津实 现了快速灵敏检测、检测限为 0.1 mg/L。Sun 等<sup>[28]</sup>在金电 极上通过原位电聚合的方法合成金纳米晶/硫代二苯硫醇 多层结构,并借助金与蛋白质之间的较强相互作用固定农 药克百威抗体、从而构建免标记电化学免疫分析方法。该 方法实现了对农药克百威高灵敏检测、线性检测范围为 0.1~10<sup>-6</sup> μg/L, 检测限低至 0.06 μg/L。Liu 等<sup>[29]</sup>在玻碳基底 上通过叠氮盐反应功能化碳纳米管, 接着在功能化的碳管 上依次嫁接上电化学活性探针(二茂铁化二甲胺和吡咯喹 啉醌)和人工合成的农药半抗原分子。通过待测样品中的农 药分子与功能化界面上的农药半抗原分子竞争结合溶液中 的抗体蛋白质导致功能化传感界面上电化学活性探针(二 茂铁化二甲胺和吡咯喹啉醌)表现出不同的电化学信号响 应,从而构建了电化学免疫传感器。该免疫传感器对氧磷 的线性检测范围为 2~2500 μg/kg, 检测限为 2 μg/kg。

### 3.3 食品中抗生素的检测

抗生素是某些微生物在代谢过程中产生的能抑制或 杀灭其他病原微生物的化学物质。如果大量使用或滥用, 那么其代谢产物可能过量的蓄积,并贮存于动物的细胞、 组织器官中,人们通过食取这些被抗生素污染的食物后可 能会引起体内的病变和细菌抗药性的产生<sup>[30-32]</sup>。目前,世 界上许多国家已经对诸多食品(如牛奶、鸡蛋等)中的抗生 素残留量作了严格的限制<sup>[33]</sup>。因此,发展快速、灵敏的电 化学分析检测手段实现农产食品中的抗生素残留检测有着 重要的现实意义。

Thavarungkul 等<sup>[34]</sup>采用层层自组装的方式在金电极 表面功能化青霉素抗体,同时结合流动注射方式构建免标 记电化学安培免疫分析方法。该电化学免疫分析方法实现 了对新鲜牛奶中青霉素 G 高灵敏检测,其线性检测范围为 10<sup>-13</sup>~10<sup>-8</sup> mol/L,检测限可达到 3×10<sup>-15</sup> mol/L,如此低的检 测下限已经远远低于欧盟对奶制品中青霉素 G 的最大残留 限量(1.2×10<sup>-8</sup> mol/L)。Jin 等<sup>[35]</sup>在玻碳电极表面利用金纳米 粒子/壳聚糖-半胱氨酸复合膜固定化抗体蛋白、同时结合 电化学阻抗分析方法,实现了抗生素氨基乙内酰脲的快速 灵敏检测,该方法对氨基脲的线性检测范围为 1~1×10<sup>4</sup> μg/L,检测限为1μg/L。同时,作者还将此电化学分析方法 与传统的高效液相色谱检测进行比对,结果表明两种方法 对实际样品的检测结果一致。Gonçalves 等<sup>[36]</sup>在金电极表 面通过半胱氨酸共价结合青霉素酶、接着利用青霉素酶水 解底物中的青霉素G产生的水解产物在电极表面发生还原 反应产生电化学信号,从而实现对青霉素 G 的快速检测, 该方法对青霉素 G 检测限为 4.5 nmol/L。Yang 等<sup>[37]</sup>在玻碳 电极表面利用硅溶胶凝胶固定抗体蛋白构建免标记的电化 学阻抗分析方法,该方法对硝基呋喃类药抗生素氨基乙内 酰脲的线性检测范围为  $2\sim1\times10^3$  µg/L, 检测限为 2 µg/L。 另外, 该方法还能实现对虾、蟹等水产食品中氨基乙内酰 脲的快速、高灵敏检测。

#### 3.4 食品中其他违禁添加物的检测

在影响食品质量与安全的化学性污染物中除了上述 物质外,还存在一些在食品的生产、加工等环节中违法添 加的有毒有害化学物质,如苏丹红<sup>[38,39]</sup>、三聚氰胺<sup>[40,41]</sup>、 双酚 A<sup>[42,43]</sup>等。人体如果长期食入含这些物质的食品会导 致严重的健康损害,甚至造成细胞癌变<sup>[44,45]</sup>。因此,针对这 些有毒有害的违法添加物发展快速、灵敏的电化学分析检 测方法迫在眉睫。

Zhang 等<sup>[46]</sup>采用一定比例的膨胀石墨和固体石蜡自 制石墨碳糊电极, 膨胀石墨能大量富集苏丹红 I, 并在该石 墨碳糊电极表面被催化氧化产生较强电化学信号,从而实 现对番茄酱、辣椒酱等食品中苏丹红 I 的快速、高灵敏检 测。该方法对苏丹红 I 的线性检测范围为 5×10<sup>-9</sup>~7×10<sup>-6</sup> mol/L, 线性检测范围为 0.9 nmol/L。Moraes 等<sup>[47]</sup>在金电极 表面通过有序组装单壁碳纳米管来提高双酚A在电极表面 的电化学催化氧化效果、实验中通过差分脉冲伏安法记录 双酚 A 在电极表面的氧化电流, 从而实现对其定量检测。 该方法对双酚 A 的线性检测范围为 0.5~3.8 μmol/L, 检测 限为 11.0 nmol/L。Xu 等<sup>[48]</sup>在玻碳电极表面原位构建能特 异性识别和富集三聚氰胺的分子印迹膜,并借助差分脉冲 伏安法实现牛奶中三聚氰胺的快速检测,该方法对三聚氰 胺的线性检测范围为 6.3×10<sup>-7</sup>~1.1×10<sup>-4</sup> mol/L, 检测限为 6.8×10<sup>-8</sup> mol/L。Najafi 等<sup>[49]</sup>用一定比例的二氧化锌/碳纳米 管/离子液体修饰碳糊电极,利用电化学方波伏安法实现 双酚 A 和苏丹红 I 的同时快速检测。该方法对双酚 A 和苏 丹红 I 的线性检测范围为 0.002~700 μmol/L 和 0.2~800 μmol/L, 检测限分别为 9.0 nmol/L 和 80 nmol/L。

#### 4 展 望

目前,食品化学性污染物的控制与检测越来越受到

政府和民众的关注。与传统的高效液相色谱、质谱等技术 相比,电化学方法由于仪器简单、分析速度快、检测灵敏 度高等优点在食品化学性污染物检测方面越来越受到关 注。但是,由于食品组分本身的复杂性和化学污染物的未 知性,目前电化学方法在针对食品化学性污染物检测方面 主要存在两个方面的缺陷。一方面,针对食品中特定的化 学污染物的检测,容易受到其他食品组分的干扰,影响电 化学分析检测的特异性;另一方面,有些电化学检测方法 需要借助于酶生物催化和抗体的免疫识别才能实现,因此 这些蛋白质的生物活性的保持程度也会影响电化学检测方 法的稳定性和灵敏度。

针对上述的不足之处, 电化学分析检测方法未来可 进一步与功能材料、微电子、生物芯片等技术广泛结合, 寻求新的食品中化学污染物的识别技术和生物相容性好 的功能材料, 从而进一步提高分析检测的灵敏度、特异性 和稳定性。如利用电极的微型化及其表面修饰技术, 可在 电极表面进行巧妙的修饰和分子自组装, 这不仅可以极 大地提高分析检测的灵敏度, 而且还具有很高的识别专 一性。另外, 电化学技术还可与芯片技术结合, 发展针对 食品安全检测的高通量、高灵敏的快速检测方法, 甚至在 食品加工过程中进行在线监测。随着电化学分析检测技术 的不断发展, 其必将在食品安全快速检测领域发挥越来越 重要的作用。

#### 参考文献

- Galera MM, Garc MD, Valverde RS. Determination of nine pyrethroid insecticides by high-performance liquid chromatography with postcolumn photoderivatization and detection based on acetonitrile chemiluminescence [J]. J Chromatogr A, 2006, 1113: 191–197.
- [2] Chang Q, Feng T, Song S, et al. Analysis of eight pyrethroids in water samples by liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet combined with gas chromatography [J]. Microchim Acta, 2010, 171: 241–247.
- [3] Ashrafi AM, Vytřas K. New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes [J]. Electrochim Acta, 2012, 23: 112–117.
- [4] Wang MR, Kang HM, Xu D, Label-free impedimetric immunosensor for sensitive detection of fenvalerate in tea [J]. Food Chem, 2013, 141: 84–90.
- [5] Ashrafi AM, Vytfas K. Codeposited antimony-bismuth film carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals [J]. Int J Electrochem Sci, 2013, 8: 2095–2103.
- [6] Gupta VK, Yola ML, Atar N. A novel molecular imprinted nanosensor based quartz crystal microbalance for determination of kaempferol [J]. Sens Actuat B, 2014, 194: 79–85.
- [7] Brown JC, Milton JT. Analytical techniques for trace element analysis [J]. Trends in Anal Chem, 2005, 24: 266–274.
- [8] Luo L, Wang X., Ding Y, *et al.* Voltammetric determination of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> with montmorillonite- bismuth-carbon electrodes [J]. Appl Clay Sci, 2010, 50: 154–157.
- [9] Afkhami A, Madrakian T, Sabounchei SJ, et al. Construction of a modified

carbon paste electrode for the highly selective simultaneous electrochemical determination of trace amounts of mercury(II) and cadmium(II) [J]. Sens Actuat B, 2012, 161: 542–548.

- [10] Gomez, VE, Campuzano S, Pedrero M, *et al.* Gold screenprinted-based impedimetric immunobiosensors for direct and sensitiveEscherichia coli quantization [J]. Biosens Bioelectron, 2009, 24: 3365–3371.
- [11] Liu, GZ, Song DD, Chen FJ. Towards the fabrication of a label-freeamperometric immunosensor using SWNTs for direct detection of paraoxon [J]. Talanta, 2013, 104: 103–108.
- [12] Kitagawa H. Metal-organic frameworks: transported into fuel cells [J]. Nat Chem, 2009, 1(9): 689–690.
- [13] Habi S, Daba H. Plasmid incidence, antibiotic and metal resistance among enterobacteriaceae isolated from Algerian streams [J]. Pak J Biol Sci, 2009, 12(22): 1474–1482.
- [14] Zhan L, Xu Z. Separating and recycling metals from mixed metallic particles of crushed electronic wastes by vacuum metallurgy [J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(18): 7074–7078.
- [15] Ashrafia AM, Cerovacb S, Mudri S, et al. Antimony nanoparticle-multiwalled carbon nanotubes compositeimmobilized at carbon paste electrode for determination of traceheavy metals [J]. Sens Actuat B: Chem, 2014, 191: 320–325.
- [16] Afkhamia A, Ghaedia H, Madrakian T, et al. Highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of Pb(II) and Cd(II) using a carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and a newly synthesized Schiff base [J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 377–386.
- [17] Inam R, Somer G. A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry [J]. Food Chem, 2000, 69: 345–350.
- [18] Wang J, Lu JM, Hocevar SB, *et al.* Bismuth-coated carbonElectrodes for anodic stripping voltammetry [J]. Anal Chem, 2000, 72(14): 3218–3222.
- [19] 吴小娟, 蔡健荣, 韩恩, 等. 同位镀铋方波溶出伏安法检测蜂蜜中的痕量铅[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 457-461.
  Wu XJ, Cai JR, Han E, *et al.* Determination of trace lead in honey with in-situ bismuth film electrode by square wave stripping voltammetry [J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(5): 457-461.
- [20] Liu GD, Lin YH. Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents [J]. Anal Chem, 2005, 77(18): 5894–5901.
- [21] Yang YQ, Tu HY, Zhang AD, et al. Preparation and characterization of Au–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> nanocomposite spheres and their application in enrichment and detection of organophosphorus agents [J]. J Mater Chem, 2012, 22: 4977–4981.
- [22] Anandhakumar S, Dhanalakshmi K, Mathiyarasu J. Non-enzymatic organophosphorus pesticide detection using gold atomic cluster modified electrode [J]. Electrochem Commun, 2014, 38: 15–18.
- [23] Leea JH, Parkb JY, Minb K, et al. A novel organophosphorus hydrolase-based biosensor using mesoporous carbons and carbon black for the detection of organophosphate nerve agents [J]. Biosens Bioelectron, 2010, 25: 1566–1570.
- [24] Oliveira GC, Moccelini SK, Castilho M, et al. Biosensor based on atemoya peroxidase immobilized on modified nanoclay for glyphosate biomonitoring [J]. Talanta, 2012, 98: 130–136.

- [25] Zhou Q, Yang L, Wang GC, et al. Acetylcholinesterase biosensor based on SnO<sub>2</sub> nanoparticles–carboxylic graphene–nafion modified electrode for detection of pesticides [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 49: 25–31.
- [26] Raghu P, Reddy TM, Reddaiah K, *et al.* Acetylcholinesterase based biosensor for monitoring of Malathion and Acephate in food samples: A voltammetric study [J]. Food Chem, 2014, 142: 188–196.
- [27] Grennan K, Strachan G, Porter A, et al. Atrazine analysis using an amperometric immunosensor based on single-chain antibody fragments and regeneration-freemulti-calibrant measurement [J]. Anal Chim Acta, 2003, 500: 287–298.
- [28] Sun X, Zhu Y, Wang XY. Amperometric immunosensor based on deposited gold nanocrystals/4,4<sup>-</sup>-thiobisbenzenethiol for determination of carbofuran [J]. Food Control, 2012, 28: 184–191.
- [29] Liu GZ, Guo WQ, Song DD. A multianalyte electrochemical immunosensor based on patterned carbon nanotubes modified substrates for detection of pesticides [J]. Biosens Bioelectron, 2014, 52: 360–366.
- [30] Cinquina AL, Longo F, Anastasi G, et al. Validation of a method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline in bovine milk and muscle 2003 [J]. J Chromatogr A, 2003, 987: 227–233.
- [31] Kim CH, Lee LP, Min JR, et al. An indirect competitive assay-based aptasensor for detection of oxytetracycline in milk [J]. Biosens Bioelectron, 2014, 51: 426–430.
- [32] Kitazono Y, Ihara I, Yoshida G, *et al.* Selective degradation of tetracycline antibiotics present in raw milk by electrochemical method [J]. J Hazard Mater, 2012, 243:112–116.
- [33] Casella IG, Picerno F, Determination of tetracycline residues by liquid chromatography coupled with electrochemical detection and solid phase extraction [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57: 8735–8741.
- [34] Thavarungkul P, Dawan S, Kanatharana P, et al. Detecting penicillin G in milk with impedimetric label-free immunosensor [J]. Biosens Bioelectron, 2007, 23: 688–694.
- [35] Jin WJ, Yang GJ, Shao HX, et al. A novel label-free impedimetric immunosensor for detection of semicarbazide residue based on gold nanoparticles-functional chitosan composite membrane [J]. Sens Actuat B: Chem, 2013, 188: 271–279.
- [36] Gonçalves LM, Callera WF, Sotomayor MD, et al. Penicillinase-based amperometric biosensor for penicillin G [J]. Electrochem Commun, 2014, 38: 131–133.
- [37] Jin WJ, Yang GJ, Shao HX, et al. A label-free impedimetric immunosensor for detection of 1-aminohydantoin residue in food samples based on solegel embedding antibody [J]. Food Control, 2014, 39: 185–191.
- [38] Mo ZR, Zhang YF, Zhao FQ, et al. Sensitive voltammetric determination of Sudan I in food samples by using gemini surfactant-ionic liquid-multiwalled carbon nanotube composite film modified glassy carbon electrodes [J]. Food Chem, 2010, 121: 233–237.
- [39] Wu LP, Li YF, Huang CZ, et al. Visual detection of Sudan dyes based on the plasmon resonance light scattering signals of silver nanoparticles [J]. Anal Chem, 2006, 78: 5570–5577.
- [40] Paiva NT, Henriques A, Cruz P, et al. Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124: 2311–2317.
- [41] Cao Q, Zhao H, He Y, et al. Electrochemical sensing of melamine with

3,4-dihydroxyphenylacetic acid as recognition element [J]. Anal Chim Acta, 2010, 651: 196–200.

- [42] Kim BK, Kim JY, Kim DH, et al. Electrochemical determination of bisphenol A at carbon nanotube-doped titania–nafion composite modified electrode [J]. B Korean Chem Soc, 2013, 34:1065–1069.
- [43] Ntsendwana B, Mamba BB, Sampath S, et al. Electrochemical detection of bisphenol A using graphene-modified glassy carbon electrode [J]. Int J Electrochem Sc, 2012, 7: 3501–3512.
- [44] Golka K, Kopps S, Myslak ZW. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability [J]. Toxicol Lett, 2004, 151: 203–210.
- [45] Stiborová M, Martínek V, Hodek P, et al. Sudan I is a potential carcinogen for humans evidence for its metabolic activation and detoxication by human recombinant cytochrome P450 1A1 and liver microsomes [J]. Cancer Res, 2002, 62: 5678–5684.
- [46] Zhang J, Wang ML, Shen C, et al. Electrochemical detection of Sudan I by using an expanded graphite paste electrode [J]. J Electroanal Chem, 2012, 685: 47–52.
- [47] Moraes FC, Silva TA, Cesarino I, *et al.* Effect of the surface organization with carbon nanotubes on the electrochemical detection of bisphenol A [J]. Sens Actuat B: Chem, 2013, 177: 14–18.
- [48] Xu GL, Zhang HL, Zhong M, et al. Imprinted sol-gel electrochemical

sensor for melamine direct recognition and detection [J]. J Electroanal Chem, 2014, 713: 112–118.

[49] Najafi M, Khalilzadeh MA, Maleh HK. A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples [J]. Food Chem, 2014, 158: 125–131.

(责任编辑:赵静)

## 作者简介



韩 恩、博士、讲师、硕士生导师, 主要研究方向为电化学分析与食品安全快 速检测。

E-mail: enhan@ujs.edu.cn



蔡健荣,博士,教授,博士生导师, 主要研究方向为农产品无损检测及收获机 器人的研究。

E-mail: jrcai@ujs.edu.cn